

ОСОБЕННОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ СПЛАВОВ Ti-Zr-Ni, СОДЕРЖАЩИХ АППРОКСИМАНТНУЮ ФАЗУ

Карпец М.В.*, Солонин Ю.М., Великанова Т.А., Фомичев А.С., Карпец Ф.М., Хомко Т.В.

Институт проблем материаловедения НАН Украины им.И.Н. Францевича,
ул. Кржижановского 3, Киев-142, 03680 Украина,
e-mail: karp@ipms.kiev.ua

Истощение природных ресурсов нефти и газа все более насущным делает поиск альтернативных энергоносителей и, прежде всего, экологически чистых. Среди таких, одним из наиболее перспективных материалов, является водород, так как энергетика на его основе - абсолютно экологически чистый технологический процесс. В свою очередь, одной из основных проблем водородной энергетики есть разработка водород-сорбирующих и водород-сохраняющих материалов, ключевыми требованиями к которым есть такие: способность насыщаться как можно большим количеством водорода; способность отдавать накопленный водород при приемлемых значениях давления и температуры в пределах разумного времени; способность повторять этот цикл многократно без деградации свойств материала.

Возможности применения водорода в энергоаккумулирующих системах значительно расширились после открытия в 1984 году и дальнейшего развития экстремально разупорядоченных материалов, которые содержали новые фазы, получившие названия квазикристаллов и их аппроксимантов. В отличие от обычных кристаллов, квазикристаллы не имеют трансляционной периодичности, и, в то же время, в отличие от аморфных фаз, они, как и обычные кристаллы, имеют дальний порядок. Одним из наиболее ценных свойств таких материалов есть их способность поглощать большое количество водорода.

Квазикристаллы на основе титана составляют вторую большую группу квазикристаллов после квазикристаллов на основе алюминия. Много метастабильных квазикристаллов было найдено в быстрозакаленных $Ti_2(Mg, Fe, Co, Ni)$ бинарных сплавах и в многокомпонентных сплавах на основе Ti. Более стабильные квазикристаллы были обнаружены в быстрозакаленных Ti-Zr-Ni пленках [1], а также в массивных образцах этой системы после некоторых отжигов. Квазикристаллические материалы на основе системы Ti-Zr-Ni имеют преимущество перед другими потому, что, обладая большой способностью поглощать водород (вплоть до двух атомов

водорода на каждый атом металла [2]), сравнительно легко могут быть получены в стабильном состоянии и способны циклично накапливать и отдавать водород при низких значениях давления и температуры [3]. В системе Ti-Zr-Ni были найдены икосаэдральный квазикристалл (i-фаза) и его аппроксимант (W-фаза, $a=1,4317$ нм) с ОЦК-упаковкой кластеров Бергмана [3,4].

Диффрактометрическое исследование проводили на диффрактометре ДРОН-УМ1 в монохроматическом $CuK\alpha$ -излучении. В качестве монохроматора использовали монокристалл графита, установленный на вторичном пучке. Высокотемпературные рентгенографические исследования выполняли на приставке УВД-2000. В процессе съемки диффрактограмм при высоких температурах, объем приставки продувался гелием под избыточным давлением 20 кПа в сравнении с атмосферным. Обработка данных диффракционного эксперимента проводилась с помощью программы PowderCell 2.4.

Образцы для исследования получали двумя методами: 1) выплавкой в дуговой печи на водоохлаждаемой медной подине; 2) путем смешивания, компактирования и спекания исходных порошковых компонентов при температурах 800-900°C в вакууме. Максимальная убыль массы при выплавке образцов не превышала 0,1 мас. %. Выплавленные и спеченные образцы отжигали при температурах 500-600°C в вакууме в течение 48-100 часов. Термообработанные образцы подвергали насыщению водородом из газовой фазы при температуре 260°C и давлении 41 атм.

На диффрактограммах литых сплавов фиксируются максимумы гексагональной фазы Лавеса C14 и пики α -твердого раствора (Ti,Zr). Объем гексагональной ячейки α -твердого раствора (Ti,Zr) увеличивается при повышении содержания циркония в сплаве. Очевидно, это объясняется большим атомным радиусом Zr (0,160 нм), по-сравнению с атомом Ti (0,145 нм). Фазовый состав исходных образцов, полученных методом порошковой металлургии отличается от фазового состава литых образцов. Кроме отражений фазы Лавеса C14

на диффрактограммах регистрируются максимумы кубической фазы со структурой типа Ti_2Ni (рис.1). В образцах, спеченных при температуре 800 °С, регистрируются также максимумы никеля, однако, пики α -твердого раствора Ti-Zr при всех исследуемых температурах спекания не наблюдаются.

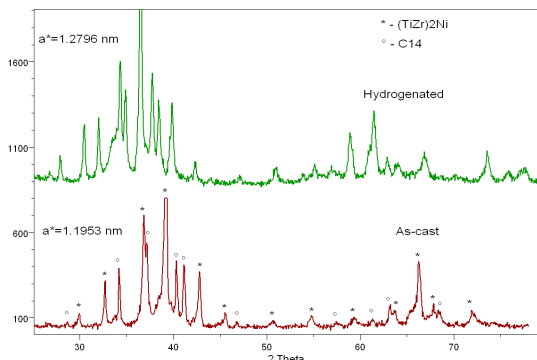


Рис.1. Сравнение диффракционных картин спеченного образца $Ti_{41}Zr_{41}Ni_{18}$ в исходном состоянии и после насыщения водородом из газовой фазы

Отжиг выплавленных образцов в интервале температур 500-600 °С приводит к изменению их фазового состава, в то же время, отжиг спеченных образцов существенно не влияет на их фазовый состав. Выдержка сплава $Ti_{42}Zr_{42}Ni_{16}$ в камере высокотемпературной приставки в течение 50 часов, приводит к появлению в образце в качестве основной фазовой составляющей аппроксимантной кубической фазы W($TiZrNi$) (рис.2) с периодом решетки $a=1,4356(2)$ нм.

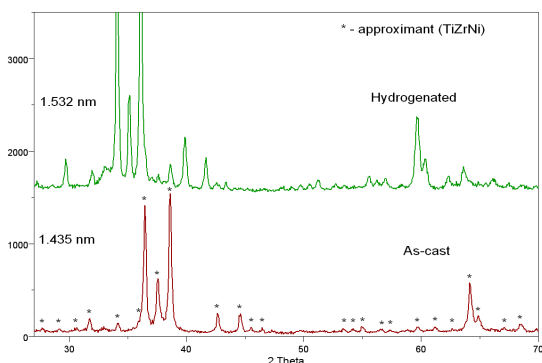


Рис.2. Изменение диффракционных картин отожженного сплава $Ti_{44}Zr_{40}Ni_{16}$ до и после насыщения водородом из газовой фазы

Результаты полнопрофильного анализа диффракционной картины образцов, полученных методом спекания порошков свидетельствуют, что она удовлетворительно описывается в рамках двух структур: гексагональной фазы Лавеса C14 ($a=0,5238$ нм, $c=0,8578$ нм) и кубической фазы $(TiZr)_2Ni$

($a=0,1953$ нм) со структурой типа Ti_2Ni (рис.1). Насыщение водородом из газовой фазы приводит к поглощению водорода спеченным образцом $Ti_{41}Zr_{41}Ni_{18}$ в количестве 2,47 мас. %. На диффрактограммах это сопровождается смещением максимумов в сторону меньших углов (рис.1). Значения периодов решеток при этом вырастают до величин для фазы Лавеса C14: $a=0,5595$ нм, $c=0,9103$ нм и для кубической фазы $(TiZr)_2Ni$: $a=1,2796$ нм, что соответствует объемному эффекту 21,1 и 22,7 % соответственно.

Насыщение водородом из газовой фазы полученных дуговой плавкой, а затем отожженных сплавов приводит к поглощению водорода аппроксимантной фазой в количестве 2,4-2,5 мас. %. При этом изменения фазового состава образцов не происходит. Диффрактометрически регистрируются смещение интерференционных пиков аппроксиманта в сторону меньших углов (рис.2), что указывает на увеличение периода кубической решетки при насыщении водородом. Так для сплава $Ti_{44}Zr_{40}Ni_{16}$ фиксируется изменение периода от величины $a=1,4351(2)$ нм до $a=1,5320(3)$ нм (рис.2). Расчет показывает, что подобное увеличение линейных размеров решетки сопровождается объемным эффектом 13,9 %.

Выводы

Таким образом, формирование в сплавах системы Ti-Zr-Ni квазикристаллической или аппроксимантной фаз позволяет накапливать в них до 2,5 мас. % водорода при значительно меньшем объемном эффекте по сравнению с образцами, где присутствуют фаза Лавеса C14 или кубическая фаза $(TiZr)_2Ni$ со структурой типа Ti_2Ni .

Литература

1. Molokanov V., Chebotnikov V. J. Quasicrystals and amorphous alloys in Ti-Zr-Ni system. Glassforming ability, Structure and properties // Non-Cryst. Solids. –1990. –V.117/118. –P. 789 -792.
2. Wehner B.I., Meinhardt J., Koster U., Alves H., Eliaz N., and Eliezer D. Oxidation and hydrogenation of quasicrystals // Mat. Sci. & Eng. A. –1997. –V.226-228. –P. 1008 - 1011.
3. Kim J.Y., Gibbons P.C. and Kelton K.F. Hydrogenation of Pd-coated samples of the Ti-Zr-based icosahedral Phase and related crystalline phases // J. Alloys and Compounds. –1998. –V.266. –P. 311.
4. Kelton K.F. Ti/Zr-Based quasicrystals-formation Structure and Hydrogen storage properties // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. -1999, -V.553. -P. 471-482.